

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 04 330.6

Anmeldetag:

04. Februar 2003

Anmelder/Inhaber:

Goldschmidt AG,
Essen, Ruhr/DE

Bezeichnung:

Lineare carboxyfunktionelle Organosiloxanylderivate
und deren Verwendung zur Behandlung der
Oberflächen von Leder

IPC:

C 08 G, C 07 F, C 14 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sieck".

G o l d s c h m i d t A G, Essen

Lineare carboxyfunktionelle Organosiloxanylderivate und deren Verwendung zur Behandlung der Oberflächen von Leder

Die Erfindung betrifft neuartige carboxyfunktionelle Organosiloxanylderivate und deren Verwendung zur Behandlung der Oberfläche von Leder.

5 Naturbelassenes Leder ist aufgrund seiner chemischen Struktur und seines faserigen Aufbaus anfällig gegen Schmutz und Nässe. So positiv sich seine Saugfähigkeit, Wasseraufnahmekapazität und Durchlässigkeit bei Bekleidung und Schuhwerk in Bezug auf körpereigenen Schweiß auswirkt, so negativ wird dieses Verhalten 10 bei Einwirkung von außen kommender Nässe beurteilt.

Eine wichtige Voraussetzung für die Gebrauchsfähigkeit von Lederbekleidung bei der privaten und gewerblichen Anwendung sind seine wasserdichten oder zumindest weitgehend wasserabweisenden 15 Eigenschaften.

Zur Erzielung dies Effekts wurden in der Vergangenheit bereits Imprägniermittel auf Basis tierischer, pflanzlicher und synthetischer Produkte eingesetzt.

20 Aufgrund ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften haben sich die synthetischen Mittel weitestgehend durchgesetzt und hier insbesondere die Polysiloxane in ihren verschiedenen Modifizierungen.

25 Polysiloxane besitzen gegenüber Wasser eine hohe Grenzflächenspannung und lassen aufgrund der stark reduzierten Adhäsion zu Wasser dessen Kohäsionskräfte voll zur Wirkung kommen, mit dem

Effekt, dass die sich bildenden Kugeln und Tropfen von der Oberfläche abperlen.

- 5 Zur Erhöhung der rein mechanischen und elektrostatischen (van der Waals) Haftungskräfte der Polysiloxane wurden funktionelle Gruppen wie insbesondere Carboxylgruppen in das Molekül eingebaut. Über diese Gruppen wird das Polysiloxan über chemische Bindungen fest an die Fasern des Leders gebunden.
- 10 Im Vergleich zu den bis dahin verwendeten Imprägniermitteln konnte eine deutliche Langzeitwirkung erzielt werden, da die hydrophobierende Schutzschicht durch Scheuern, Abrieb oder andere äußere mechanische Belastungen weniger leicht zu entfernen ist.
- 15 In der EP-A-0 745 141 wird ein Verfahren zum hydrophobieren von Leder und Pelzfellern in wässrigen Emulsionen und in Gegenwart von Emulgatoren mit kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen beschrieben, bei denen die Carboxylgruppen über 20 Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂-C₄₀-Alkylengruppen, welche ebenfalls Heteroatome oder Heterogruppen enthalten können, an die Polymerhauptkette gebunden sind.
- 25 In der EP-A-0 324 345 wird ein Verfahren zum hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen beschrieben, gemäß dem Polysiloxane mit vorzugsweise endständigen Carboxylgruppen verwendet werden, deren Carboxylgruppen in neutralisierter Form vorliegen.
- 30 Die WO-A-93/22464 beschreibt ein Verfahren zum hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen unter Verwendung von aus Polyolen und Maleinsäureanhydrid und Sulfiten hergestellten Sulfobernsteinsäureestern als Hydrophobiermittel, ge-

mäß welchem als Polyole auch alpha-/omega-OH-funktionelle Poly-siloxane verwendet werden können.

Die hydrophobierende Wirkung dieser Verbindungen ist aber
5 weiterhin verbesserungsbedürftig in Bezug auf Hydrophobierung,
Flexibilität, Abriebbeständigkeit und Beständigkeit gegen ex-
treme äußere Belastungen wie sie insbesondere bei industriell
oder militärisch genutzter Arbeitskleidung, Schutzbekleidung
oder dem dortigen Schuhwerk auftreten.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Hydropho-
bierungsmittel für Leder zu finden, welche auch unter erschwer-
ten äußereren Belastungen verbesserte anwendungstechnische Eigen-
schaften aufweisen.

15

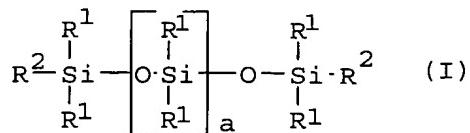
Es ist Ziel dieser Verbindung Bekleidungsleder wasserabweisend
bei voller Elastizität und Weichheit auszurüsten. Bei der Be-
handlung wird nicht die Lederoberfläche mit einem dünnen Film
übertragen, sondern das Hydrophobierungsmittel dringt in das
20 Leder ein und umkleidet die Lederfaser, die somit atmungsaktiv
bleiben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Verwendung linearer carboxy-
funktioneller Organosiloxanverbindungen.

25

Ein Gegenstand der Erfindung sind daher lineare car-
boxyfunktionelle Organosiloxanverbindungen der allgemeinen
Formel (I)

30



worin

a 1 bis 150

R¹ gleiche oder verschiedene aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind,

5 R² -(Y) [O(C₂H₄-bR³bO)_c(C_dH_{2d}O)_e]_fX
ist, mit der Bedeutung

Y (f + 1)-bindiger, gegebenenfalls verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 C-Atomen,

b 1 bis 3,

10 c 0 bis 20,

d 2 bis 4,

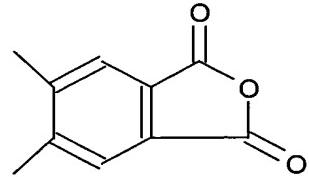
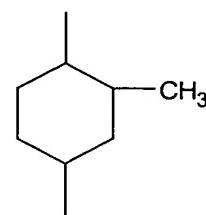
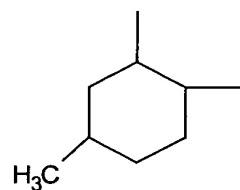
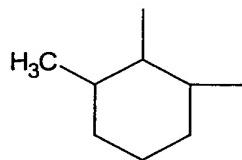
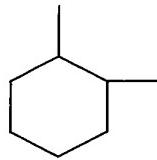
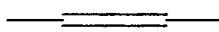
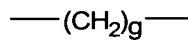
e 0 bis 20,

f 1 bis 4,

R³ R¹,

15 X C(O)-Z-CO₂H ist,

Z zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus der Gruppe



mit

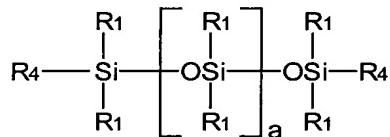
20 g x bis y.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung linearer carboxyfunktioneller Organosiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Behandlung der Oberfläche von Leder.

5 Weitere Gegenstände der Erfindung sind durch die Ansprüche gekennzeichnet.

10 Es ist dem Fachmann geläufig, dass die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die Werte für den Index 15 a stellen deshalb Mittelwerte dar.

15 Erfindungsgemäße Verbindungen können in einfacher Weise hergestellt werden, in dem man hydroxyfunktionelle Siloxane der allgemeinen Formel



worin

20 a 1 bis 150,

R¹ gleiche oder verschiedene aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind,

R⁴ -(Y) [O(C₂H₄-bR³bO)_c(C_dH_{2d}O)_e] fH
ist, mit der Bedeutung

25 Y (n + 1)-bindiger, gegebenenfalls verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 C-Atomen,

b 1 bis 3,

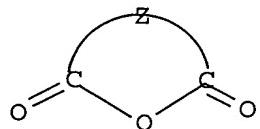
c 0 bis 20,

d 2 bis 4,

30 e 0 bis 20,

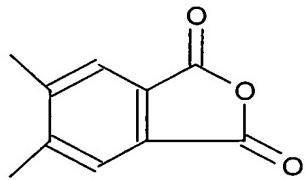
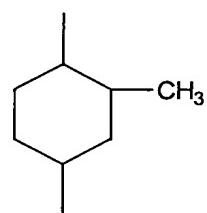
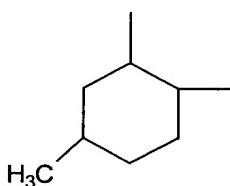
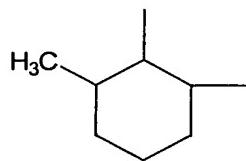
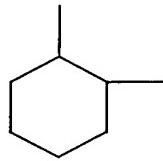
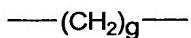
f 1 bis 4,

ist, mit organischen Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel



5 wobei

Z zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus der Gruppe

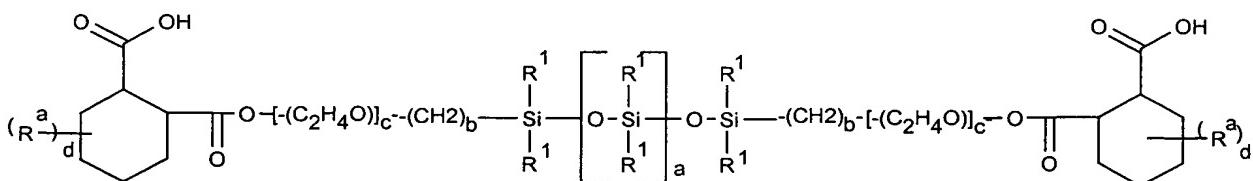


10

mit

g x bis y umsetzt.

15 Beispiele erfindungsgemäßer Substanzen sind:



worin R^a gleich oder verschieden H, C₁-C₄-Alkylrest, und d = 1-4 sein kann.

5	Verbindung	a =	b =	c =	R =
	1	10	6	0	Me
	2	20	6	0	Me
	3	30	6	0	Me
10	4	70	6	0	Me
	5	20	3	0	Me
	6	30	3	0	Me
	7	30	3	0	Me
	8	30	6	4	Me

15

Zur Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Synthesebeispiele.

20

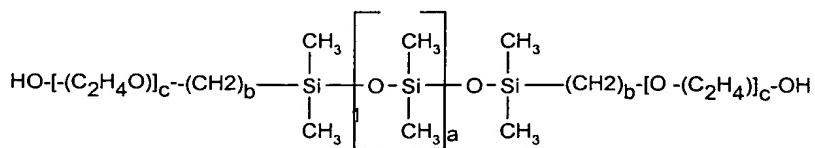
Beispiel 1:

Anlagerung von Hexahydrophthalsäureanhydrid an ein lineares hydroxyfunktionelles Siloxan:

25

In einem Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter sowie einem Stickstoffanschluss ausgerüstet ist, werden in einer Stickstoffatmosphäre 92 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 908 g eines linearen hydroxyfunktionellen Siloxans der allgemeinen Formel (II) :

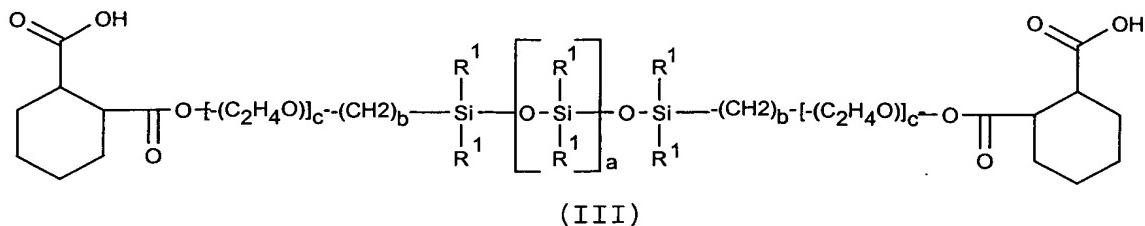
30



mit einer Hydroxylzahl von 45 mg KOH/g und einer Viskosität von 85 mPas gemischt. Die Lösung wird auf 120 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 Stunden gerührt. Das Produkt wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Es wird ein klares, flüssiges Produkt mit einer Säurezahl von 40 mg KOH/g und einer Viskosität von 550 mPas erhalten.

Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Resultate besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur (III):

10



Beispiel 2:

15

Anlagerung Hexahydrophthalsäureanhydrid an ein lineares hydroxyfunktionelles Siloxan:

20

In einem Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter sowie einem Stickstoffanschluss ausgerüstet ist, werden in einer Stickstoffatmosphäre 226,3 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 773,7 g eines linearen hydroxyfunktionellen Siloxans der allgemeinen Formel (II) mit einer Hydroxylzahl von 130 mg KOH/g und einer Viskosität von 70 mPas gemischt. Die Lösung wird auf 120 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 Stunden gerührt. Das Produkt wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Es wird ein klares, flüssiges Produkt mit einer Säurezahl von 115 mg KOH/g und einer Viskosität von 270 mPas erhalten.

30

Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt die allgemeine Struktur (III).

Beispiel 3:

5

Anlagerung Hexahydrophthalsäureanhydrid an ein lineares hydroxyfunktionelles Siloxan:

In einem Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter sowie einem Stickstoffanschluss ausgerüstet ist, werden in einer Stickstoffatmosphäre 48,5 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 951,5 g eines linearen hydroxyfunktionellen Siloxans der allgemeinen Formel (II) mit einer Hydroxylzahl von 17 mg KOH/g und einer Viskosität von 155 mPas gemischt. Die Lösung wird auf 120 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 Stunden gerührt. Das Produkt wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Es wird ein klares, flüssiges Produkt mit einer Säurezahl von 16 mg KOH/g und einer Viskosität von 610 mPas erhalten.

20

Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt die allgemeine Struktur (III).

25

Die erfindungsgemäßen carboxyfunktionellen Polysiloxane werden zur Anwendung als Additiv in einem Gewichtsanteil zwischen 0,01 und 20 % in eine wässrige oder lösemittelhaltige Formulierung eingearbeitet. Die Anwendung erfindungsgemäßer carboxyfunktioneller Polysiloxane kann in Lösung oder als Emulsion erfolgen. Weitere Bestandteile der Formulierung neben dem Lösemittel und carboxyfunktionellen Polysiloxan in der Formulierung können beispielsweise Emulgatoren, Paraffin- und Mineralöle sein.

35

Mit der Verwendung der erfindungsgemäßen carboxyfunktionellen Polysiloxane erzielt man eine hervorragende Hydrophobierwirkung bei gleichzeitiger Verbesserung der Griffqualität. Dies wird

ermöglicht durch das besondere Bauprinzip der erfindungsgemäßen carboxyfunktionellen Polysiloxane. Dabei ist die lange ununterbrochene Siloxankette für die charakteristischen Eigen-
schaften als Lederbehandlungsmittel verantwortlich. Die Wahl
5 der organischen Einheiten an den Kettenenden bewirkt günstige Löse- und Emulgierreigenschaften für die Anwendung aus wässrigen oder lösemittelhaltigen Formulierungen wobei die Carboxygruppen in der Lage sind mit den positiv geladenen Zentren an der Oberfläche des Leders Wechselwirkungen einzugehen.

10

Anwendungstechnischer Vergleich:

Lederhydrophobierungsmittel werden idealerweise aus wässrigen
15 Formulierungen (5 bis 30 %) unter Einsatz von Emulgatoren und standardisierten Bedingungen wie Temperatur und pH-Wert appliziert.

Zur Bestimmung der Hydrophobierwirkung werden 5 % Lösungen der
20 erfindungsgemäßen Verbindungen (Beispiele 1 bis 3) in Petrol-ether hergestellt. 6 x 6 cm große Lederstücke werden 2 Stunden in ein Schraubdeckelglas gegeben, das mit 300 ml der obigen Lösung gefüllt ist. Nach der Einwirkungszeit wird das Lederstück geweils bei 50 °C getrocknet und gewogen. Anschließend wird das
25 imprägnierte Lederstück 60 min in 300 ml Wasser gelagert. Die Wasseraufnahme wird nach Entfernung anhaftender Wassertropfen durch Wägung bestimmt:

Die Gewichtsdifferenz verursacht durch die Wasseraufnahme ist
30 in %, bezogen auf das trockene imprägnierte Leder, angegeben.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1:

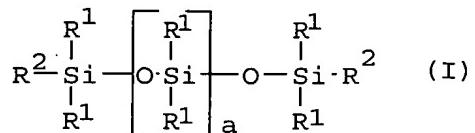
Additiv	Auswaage II (%)
Vergleichsprobe unbehandelt	96
1	63
3	56
4	32
8	64

Wie ersichtlich, wird das Wasseraufnahmevermögen von Leder nach
5 der Behandlung mit den erfindungsgemäßen linearen carbofunktio-
nellen Organosiloxanylderivaten deutlich herabgesetzt.

Patentansprüche:

1. Lineare carboxyfunktionelle Organosiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I)

5



worin

a 1 bis 150,

R¹ gleiche oder verschiedene aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind,

10 R² -(Y) [O(C₂H₄-bR³bO)_c(C_dH_{2d}O)_e]_fX (II)

ist, mit der Bedeutung

Y (f + 1)-bindiger, gegebenenfalls verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 C-Atomen,

15 b 1 bis 3,

c 0 bis 20,

d 2 bis 4,

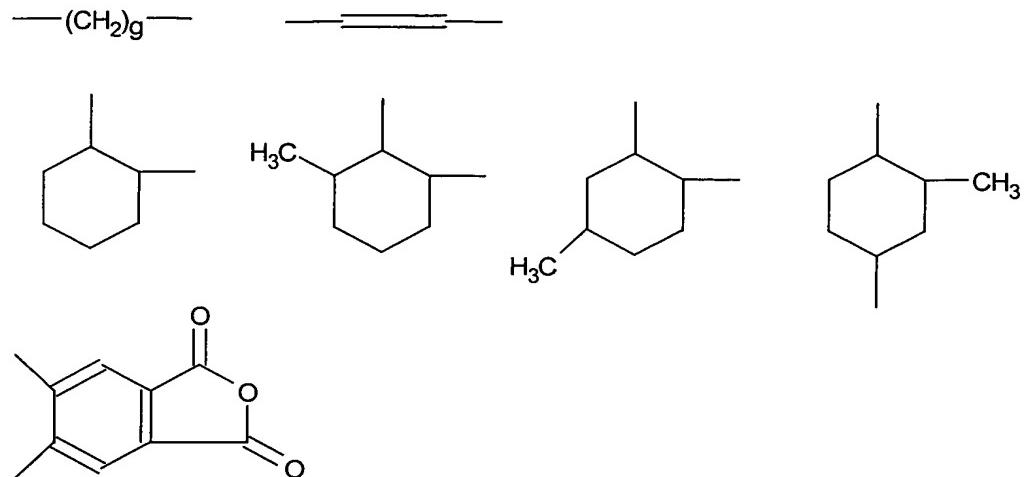
e 0 bis 20,

f 1 bis 4,

20 R³ R¹,

X C(O)-Z-CO₂H ist,

Z zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus der Gruppe

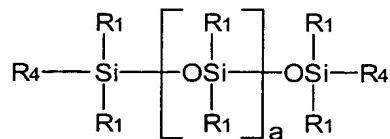


mit

5 g x bis y, ist.

2. Carboxyfunktionelle Polysiloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R² für blockweise gemischte Polyetherreste steht.
- 10
3. Carboxyfunktionelle Polysiloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ gleich H und/oder Methyl ist.
- 15
4. Carboxyfunktionelle Polysiloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a einen Wert von 10 bis 200 hat.
5. Verfahren zur Herstellung von carboxyfunktionellen Polysiloxanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man hydroxyfunktionelle Siloxane der allgemeinen Formel

20



worin

a 1 bis 150,

5 R¹ gleiche oder verschiedene aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind,

R⁴ -(Y) [O(C₂H₄-bR³bO)_c(C_dH_{2d}O)_e]fH (II)

ist, mit der Bedeutung

10 Y (n + 1)-bindiger, gegebenenfalls verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 C-Atomen,

b 1 bis 3,

c 0 bis 20,

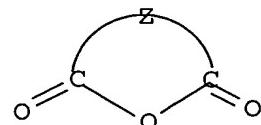
d 2 bis 4,

e 0 bis 20,

15 f 1 bis 4,

ist,

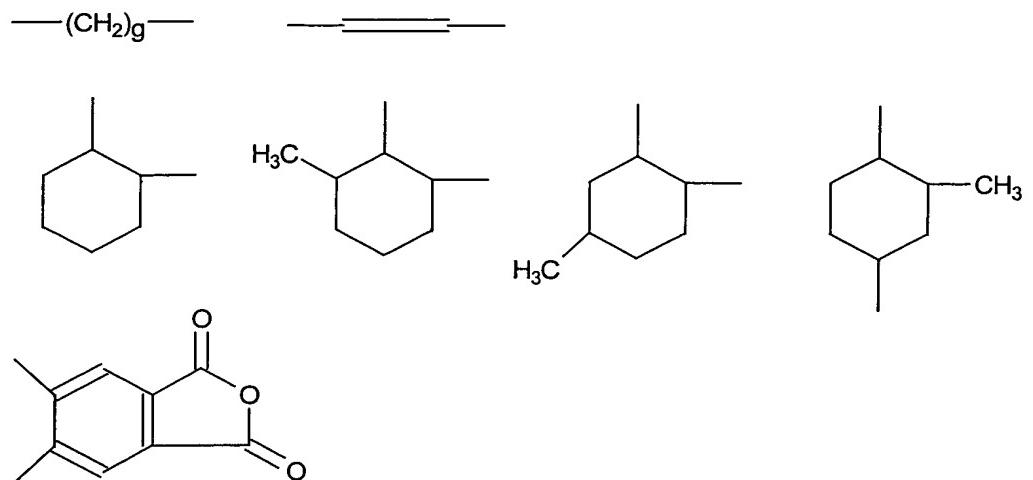
mit organischen Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel



20

wobei

Z zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus der Gruppe



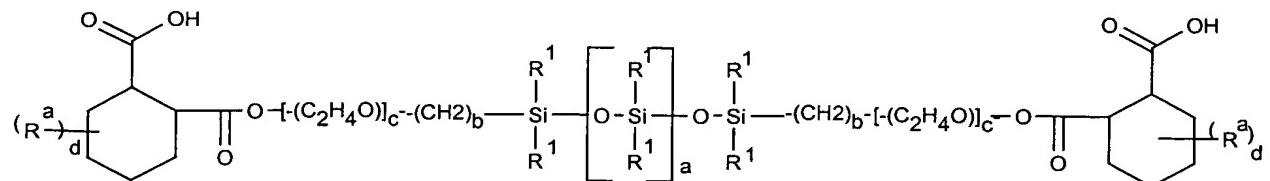
mit

5 g x bis y, umsetzt.

6. Verwendung der carboxyfunktionellen Polysiloxane nach Anspruch 1, als Zusatzstoff in Behandlungsmitteln in Mengen von 0,01 bis 50,0 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, zur Behandlung der Oberfläche von Leder.
10

Zusammenfassung:

Gegenstand der Erfindung sind lineare carboxyfunktionelle Organosiloxanverbindungen der allgemeinen Formel



5

und deren Verwendung zur Behandlung der Oberfläche von Leder.